

**Beiträge zur Chemie
der Trihalomethylsulfenyl-pseudohalogenide**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Dong-Young Oh
aus Hambuk / Korea

1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Beiträge zur Chemie der Trihalomethyl-
sulfenyl-pseudohalogenide

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Dong-Young Oh
aus Hambuk / Korea

D 7

Referent : Priv. Doz. Dr. Dr. A. Haas

Korreferent: Professor Dr. O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1966

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet





Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1964 bis März 1966 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

Herrn Priv. Doz. Dr. Dr. Alois Haas möchte ich für die Stellung des interessanten Themas und für sein mir stets entgegengebrachtes Interesse herzlich danken.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. O. Glemser, bin ich für die stetige Förderung sehr zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Aufgabenstellung	3
B. Einleitung	4
C. Versuchsergebnisse und Folgerungen	6
1. Umsetzung von Trichlormethylsulfenylchlorid mit Silbercyanat	6
2. Umsetzungen von Trichlormethylsulfenylchlorid mit Silber- bzw. Kaliumthiocyanat	8
3. Umsetzung von Trichlormethylsulfenylchlorid mit Silber- bzw. Kaliumselenocyanat	9
4. Umsetzung von Dichlorfluormethylsulfenylchlorid mit Silbercyanat	10
5. Umsetzungen von Chlordifluormethylsulfenylchlorid mit Silbercyanat	11
D. Diskussion	13
1. Diskussion der Infrarotspektren	13
2. Diskussion der n. m. r. -Spektren	21
3. Diskussion des chemischen und physikalischen Verhaltens von $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS}$ -Verbindungen	23
E. Experimenteller Teil	25
1.1 Darstellung von Tris-trichlormethylsulfenylisocyanurat	28
1.2 Umsetzung von Trichlormethylsulfenylchlorid mit Silber- bzw. Kaliumthiocyanat	31
1.3 Umsetzung von Trichlormethylsulfenylchlorid mit Kaliumselenocyanat	32
2.1 Darstellung von Dichlorfluormethylsulfenylisocyanat	33
2.2 Darstellung von N,N'-Dichlorfluormethylsulfenyl-Harnstoff	35
2.3 Darstellung von Dichlorfluormethylsulfenylcarbamidsäure-Benzylester	36
2.4 Darstellung von Tris-dichlorfluormethylsulfenylisocyanurat	38

2. 5 Darstellung von Dichlorfluormethylsulfenyl-thiocyanat	39
3. 1 Darstellung von Chlordifluormethylsulfenyl-isocyanat	41
3. 2 Darstellung von N, N' -Chlordifluormethylsulfenyl-Harnstoff	43
3. 3 Darstellung von Chlordifluormethylsulfenyl-carbaminsäure-Methylester	45
3. 4 Darstellung von Chlordifluormethylsulfenyl-carbaminsäure-Benzylester	46
3. 5 Darstellung von Tris-Chlordifluormethylsulfenyl-isocyanurat	47
3. 6 Darstellung von Bis-Chlordifluormethylsulfenyl-Uretidin-dion	49
3. 7 Darstellung von Chlordifluormethylsulfenyl-thiocyanat	51
4. Infrarotspektren von Cl_2FCSCl und ClF_2CSCl •	53
F. Zusammenfassung	55
G. Literaturverzeichnis	58

A. Aufgabenstellung

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, die von Eméleus und Haas⁷⁾ benutzte Umsetzung von F_3CSCl ^{5, 25)} mit Silbercyanid, -cyanat, -thiocyanat und -selenocyanat zur Darstellung der entsprechenden Trifluormethylsulfenylpseudohalogenide auch auf Trichlormethylsulfenylchlorid, Cl_3CSCl ²¹⁾, Dichlorfluormethylsulfenylchlorid, Cl_2FCSCl ²⁶⁾ und Chlordifluormethylsulfenylchlorid, ClF_2CSCl ²⁷⁾ auszudehnen.

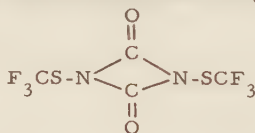
Außerdem war es erwünscht, im Falle der präparativen Herstellung der monomeren Isocyanatverbindungen Hydrolyse, Umsetzung mit Alkoholen und Polymerisation zu studieren. Die neu hergestellten Verbindungen sollten außer durch Analyse, Molekulargewicht, Schmelzpunkt auch durch Infrarotspektroskopie und Kernmagnetische-Resonanz Messungen charakterisiert werden. Dies vor allem, weil durch die partielle Substitution der Chloratome durch Fluor in der Reihenfolge Cl_3CS- , Cl_2FCS- , ClF_2CS- , CF_3S- gesetzmäßige Änderungen physikalischer und chemischer Eigenschaften der neu entstandenen Substanzen zu erwarten waren.

B. Einleitung

Pseudohalogenide des Perchlormethylmercaptans und der gemischten Chlor-Fluormethylsulfenylchloride sind vereinzelt bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen hergestellt worden. So wurde Cl_3CSCN durch Umsetzung von Perchlormethylmercaptan mit Kaliumcyanid in Chloroform⁴⁾, Äther²⁰⁾ oder Essigsäure¹⁹⁾ hergestellt.

Senning²³⁾ stellte aus Cl_3CSCl und Kaliumthiocyanat in Benzol Cl_3CSSCN dar. Fluorsubstituierte Perchlormethylthiocyanate hatten Yarovenko, Motornyj und Kirenskaya²⁷⁾ aus Cl_2FCSCl bzw. ClF_2CSCl und Kaliumcyanid in einem Wasser-Äthergemisch erhalten. Durch die sehr glatt verlaufende Reaktion von F_3CSCl mit Silberpseudohalogenide (AgCN , AgSCN , AgSeCN und AgOCN) wurden F_3CSCN , F_3CSSCN , F_3CSSeCN und F_3CSNCO erstmals von Emeléus und Haas⁷⁾ dargestellt.

Als äußerst reaktionsfähig erwies sich das Trifluormethylsulfenylisocyanat, das sowohl linear zu $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NCO}$, als auch zyklisch zu



dimerisierte und bei

100°C in Anwesenheit katalytischer Mengen wasserfreien Natriumacetats zu Tris-trifluormethylsulfenylisocyanurat trimerisierte.

Mit Wasser setzte es sich zu CO_2 und $\text{F}_3\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SCF}_3$ um, mit Ammoniak lieferte es $\text{F}_3\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.

Gegenüber Alkoholen und Aminen verhielt es sich wie ein Organoisocyanat und bildete Carbimidsäureester bzw. substituierte Harnstoffe.

Nur mit Thioalkoholen, Phenolen und Triphenylcarbinol reagierte es nicht. Davon abgesehen ist F_3CSNCO durch seine Reaktionsfähigkeit zu einer wichtigen Ausgangssubstanz zur Darstellung von F_3CS -substituierten organischen Verbindungen geworden.

C. Versuchsergebnisse und Folgerungen

C.1 Umsetzung von Trichlormethylsulfenylchlorid mit Silbercyanat

Obwohl Trichlormethylsulfenylchlorid (Cl_3CSCl), auch Perchlormethylmercaptan genannt, vor fast einem Jahrhundert von Rathke²¹⁾ durch Chlorierung von Schwefelkohlenstoff hergestellt worden war, hat man sich verhältnismäßig wenig um diese interessante Verbindung gekümmert, bis Kittleson¹⁴⁾ im Jahre 1952 ein fungizid-wirksames N-trichlormethylthio-1, 2, 5, 6-tetrahydrophthalimid^{13, 22)} ("Captan") herstellte.

Durch diese bedeutsame Entdeckung stieg das Interesse an der Chemie des Perchlormethylmercaptans schnell an, zumal die Herstellungskosten des Cl_3CSCl relativ niedrig sind. Versuche zur Darstellung eines Cl_3CSNCO waren der großen Reaktionsfähigkeit der Isocyanatgruppe wegen äußerst interessant, da, wie am Beispiel des F_3CSNCO gezeigt werden konnte, Umsetzungen mit aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen (z. B. Alkohole, Amine) zu Cl_3CS -Derivaten führen mußten.

Setzt man das durch Fraktionierung gereinigte Trichlormethylsulfenylchlorid mit feingepulverten Silbercyanat in siedendem Benzol um, so erhält man nach einer Reaktionsdauer von 8 - 10 Stunden nicht das monomere Trichlormethylsulfenylisocyanat, sondern das trimerisierte, bislang unbekannte Tris-trichlormethylsulfenylisocyanurat, $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ ⁹⁾ nach Gleichung:



Versuche, durch Anwendung anderer Lösungsmittel bzw. Cyanate die Umsetzung bei niedrigerer Reaktionstemperatur auszuführen, und damit die Trimerisierung zu vermeiden, zeigen, daß z. B. die

Reaktion in Acetonitril bei 20°C innerhalb von 5 Stunden zwar quantitativ abläuft, doch konnte auch hier nur das Trimere isoliert werden.

An Stelle von AgOCN kann auch $\text{Pb}(\text{OCN})_2$ erfolgreich verwendet werden.

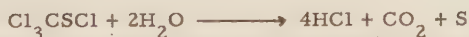
Als Ergebnis der angestellten Versuche ergab sich, daß Cl_3CSNCO weder durch Zersetzung des Trimeren, noch durch Umsetzung von Cl_3CSCl mit Cyanaten hergestellt werden kann.

Hydrolyse des $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ und des Cl_3CSCl

Die Hydrolyse des Tris-trichlormethylsulfenylisocyanurats erfolgt bei 100°C im Bombenrohr mit Wasser quantitativ und liefert Cyanursäure, Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Schwefel gemäß



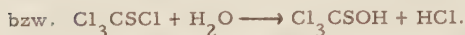
Sie ist ein weiterer Beweis für die Ringstruktur dieser Verbindung. Bestimmt man die einzelnen Hydrolyseprodukte quantitativ, so stellt man fest, daß obige Reaktion zu 95 % abläuft. Daneben verläuft noch eine zweite Reaktion, die Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff entstehen läßt. Ähnlich verläuft auch die Hydrolyse des $\text{Cl}_3\text{CSCl}^{(3)}$, die zu 75 % gemäß Gleichung



verläuft. Die gleichzeitig im stärkeren Masse ablaufende Nebenreaktion kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden.



Das Auftreten dieser Reaktionsprodukte ist auch von anderen Autoren gesichert worden, und die quantitative Bestimmung einzelner Stoffe zeigt, daß diese Reaktion zu etwa 25 % erfolgt. Als erster Reaktionschnitt tritt eine Spaltung der S-N bzw. S-Cl Bindung durch Wasser ein, und man erhält Cl_3CSOH und $(\text{HNCO})_3$ bzw. HCl nach

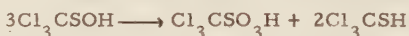


Das primär entstandene Cl_3CSOH kann nun auf zwei Arten weiter reagieren.

Einmal hydrolysiert es weiter zu HCl , CO_2 und Schwefel nach



und ist sowohl bei der Hydrolyse des $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ (95 %) als auch bei der Hydrolyse des Perchlormethylmercaptans (75 %) die Hauptreaktion. Zum anderen Male kann es zu $\text{Cl}_3\text{CSO}_3\text{H}$ und Cl_3CSH disproportionieren, die dann weiter durch H_2O gespalten werden.



Somit ist die ausgeschiedene Menge Schwefel ein Maß für den Ablauf der Reaktion (I) und H_2SO_4 bzw. H_2S für Reaktion (II). Reaktion (II) ist vermutlich temperaturabhängig.

C.2 Umsetzungen von Trichlormethylsulfenylchlorid mit Silber- bzw. Kaliumthiocyanat

Perchlormethylmercaptan und Kaliumthiocyanat reagieren in siedendem Benzol innerhalb 3 bis 4 Stunden, wobei sich das gebildete $\text{Cl}_3\text{CSSCN}^{23)}$ zum Teil in $\text{Cl}_3\text{CSSCCl}_3^{8)}$ und $(\text{SCN})_x$ zersetzt.

Bei den von uns durchgeführten Versuchen konnte die von Senning angegebenen Ausbeuten an Cl_3CSSCN nicht erreicht werden, obwohl die Fraktionierungsdestillation auch unter vermindertem Druck stattfand.

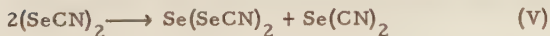
Das Infrarotspektrum der benzolischen Lösung zeigte eine intensive Bande bei 2170 cm^{-1} ¹⁶⁾, die die Anwesenheit des Cl_3CSSCN bestätigte. Es ist bei Raumtemperatur nur etwa 4 Stunden unzersetzt haltbar.

C.3 Umsetzung von Trichlormethylsulfenylchlorid mit Silber- bzw. Kaliumselenocyanat

Läßt man Perchlormethylmercaptan mit AgSeCN ohne Lösungsmittel reagieren, so tritt unter starker Wärmeentwicklung spontan Umsetzung ein.

Auch in benzolischer Lösung verläuft die Reaktion stürmisch. Verwendet man jedoch wasserfreies Kaliumselenocyanat, so setzt sich das Cl_3CSCl dagegen innerhalb von zwei Tagen bei 20°C in absolutem Benzol kontrollierbar und quantitativ um.

Aus dem Reaktionsgemisch war jedoch kein Cl_3CSSeCN zu isolieren, sondern nur dessen Zersetzungsprodukte, $\text{Cl}_3\text{CSSCCl}_3$ ¹⁵⁾, $\text{Se}(\text{CN})_2$ und $\text{Se}(\text{SeCN})_2$. Demnach dürfte das nach (III) gebildete Trichlormethylsulfenylselenocyanat bei Raumtemperatur unbeständig sein und gemäß (IV) zunächst in $\text{Cl}_3\text{CSSCCl}_3$ und $(\text{SeCN})_2$ ¹¹⁾ zerfallen. Das primär entstandene Diselenorhodan ¹⁾ disproportioniert weiter nach (V)



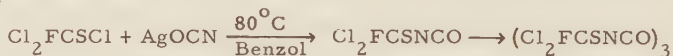
C.4 Umsetzung von Dichlorfluormethylsulphenylchlorid mit Silbercyanat

Cl_2FCSCl setzt sich in Benzol bei 80°C mit stöchiometrischen Mengen an Silbercyanat innerhalb von 20 Stunden fast quantitativ zu einem honigartigen Produkt um, das, aus n-Hexan umkristallisiert, farblose Kristalle der Zusammensetzung $(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$ liefert.

Die Reaktion in Lösung ergibt stets das Trimere und nicht das gewünschte Monomere. Ohne Lösungsmittel dagegen reagiert Cl_2FCSCl mit AgOCN innerhalb von 4 - 6 Wochen in etwa 20 %iger Ausbeute zu monomerem Cl_2FCSNCO .

Das Isocyanat ist stets durch kleine Menge von nicht umgesetztem Cl_2FCSCl verunreinigt, welches sich nur schwer durch fraktionierte Destillation vom Cl_2FCSNCO trennen läßt. Dieses ist daher stets schwach gelb gefärbt.

Aus dem AgCl -Rückstand kann durch Extraktion mit Benzol das bereits erwähnte trimerisierte, honigartige Produkt erhalten werden. Demnach neigt das Cl_2FCSNCO weniger zur Trimerisierung als das Cl_3CSNCO .



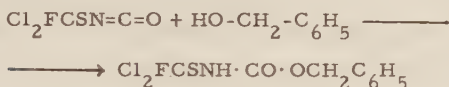
Hydrolyse des Cl_2FCSNCO

Zur Charakterisierung des Dichlorfluormethylsulphenylisocyanat wird es mit einem Unterschuß an Wasser versetzt und nach etwa 5 Stunden das überschüssige Cl_2FCSNCO abgesaugt. Es bleiben farblose, seidenglänzende Kristalle zurück, die sich gut aus Chloroform um-

kristallisieren lassen. Die Hydrolyse verläuft nach folgender Gleichung;



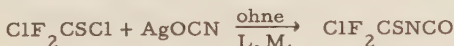
Die Umsetzung von Cl_2FCSNCO mit Benzylalkohol führt, wie schon beim F_3CSNCO beobachtet, zu $\text{Cl}_2\text{FCS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das, aus CS_2 umkristallisiert, farblose Kristalle liefert. Der Verlauf dieser Reaktion kann durch die nachfolgende Gleichung wiedergegeben werden.



C. 5 Umsetzungen von Chlordifluormethylsulfenylchlorid mit Silbercyanat

Chlordifluormethylsulfenylchlorid reagiert ohne Lösungsmittel mit einer stöchiometrischen Menge Silbercyanat unter ständigem Schütteln bei -20°C innerhalb von einer Stunde zu einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit. Diese erweist sich durch Analyse als das bis jetzt unbekannte monomere Chlordifluormethylsulfenylisocyanat. Es ist unter Ausschluß von Feuchtigkeit sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $80^\circ - 90^\circ\text{C}$ (2 Stunden) sehr beständig. Mitunter befindet sich im AgCl -Rückstand noch mit Benzol extrahierbares $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$ in ca. 20 prozentiger Ausbeute.

Reaktionsgleichung:



In Benzol dagegen setzt sich ClF_2CSCl mit AgOCN bei 20°C nach einer Reaktionsdauer von 5 bis 6 Stunden fast quantitativ zu Tris-

Chlordifluormethylsulphenylisocyanurat um, welches aus Benzol umkristallisiert werden kann.

Beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels entstehen bis zu 0.5 cm^3 große, farblose Kristalle, vor allem wenn die Lösung erschütterungsfrei aufbewahrt wird.

Der Reaktionsverlauf kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden,



Beim Aufbewahren des ClF_2CSNCO bei 20°C entstehen nach 3 Monaten farblose, blättrige Kristalle von dimerisiertem Bis-Chlordifluormethylsulphenyl-uretidin-dion, $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_2$, das mit H_2O bei 100°C zu CO_2 und $\text{ClF}_2\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SCF}_2\text{Cl}$ hydrolysiert.

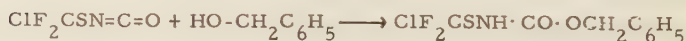
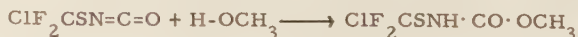
Hydrolyse des ClF_2CSNCO

ClF_2CSNCO reagiert mit Wasser unter CO_2 -Abspaltung zu einem aus Chloroform gut umkristallisierbaren Harnstoffderivat nach folgender Gleichung,



Die Umsetzungen von ClF_2CSNCO mit Methanol bzw. Benzylalkohol verlaufen bei 20°C glatt zu den entsprechenden Carbamidsäureestern, die aus Schwefelkohlenstoff gut umkristallisiert werden können.

Reaktionsgleichungen,



D. Diskussion

D.1 Diskussion der Infrarotspektren

Zur Bestätigung der Strukturen der erhaltenen Substanzen wurden I. R. -Spektren herangezogen. Eine detaillierte Zuordnung sämtlicher in diesen komplexen Spektren auftretenden Banden kann nicht gegeben werden.

In diesem Kapitel werden die I. R. -Spektren von Verbindungen diskutiert, die die Cl_2FCS - bzw. die ClF_2CS -Gruppe enthalten und mit analogen, den Cl_3CS - bzw. CF_3S -Rest aufweisenden Substanzen verglichen. Zunächst werden charakteristische Absorptionen, die in den Spektren all dieser Verbindungen auftreten, diskutiert. Die untersuchten Cl_2FCS -Derivate zeigen auffallende Banden in den Bereichen 1050 - 1000, 900 - 800, 550 - 520, 450 - 430 und 420 - 400 cm^{-1} .

In der nachfolgenden Tabelle I werden diese den für ein Cl_2FCS -zu erwartenden Gruppenfrequenzen in Anlehnung an die von A. J. Downs ⁶⁾ für CSCl_2 angegebenen Totalanalyse zugeordnet. Schwierigkeiten bereitet nur die Zuordnung der C-S-Valenz- und der Cl_2FCS -Deformationsschwingungen, da beide im selben Bereich auftreten und sicherlich miteinander koppeln. Analog werden auch die Spektren der ClF_2CS -Derivate diskutiert. Die hierfür zu erwartenden Absorptionen sind in Tabelle II wiedergegeben. Die angegebenen Banden sind recht lagekonstant und nur ν sym. C-F zeigt größere Abweichungen in Bezug auf CSF_2 . Überraschend hoch erscheinen die C-Cl Absorptionen, doch handelt es sich hier nicht um reine C-Cl Valenzschwingungen, sondern sie koppeln sicherlich recht beträchtlich mit der benachbarten C-F-Bindung.

Tab. I Zuordnung charakteristischer Absorptionen der $\text{Cl}_2\text{FCS-Gruppe}$

Cl_2FCSCl	$(\text{Cl}_2\text{FCS}\cdot\text{NH})_2\text{CO}$	$\text{Cl}_2\text{FCS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$	
1045 (st)	1034 (st)	1017 (st)	1050 (st)	ν C-F
838 (st)		876 (mst)		$\nu_{\text{asym.}}$ C-Cl
808 (st)	842 (st)	852 (mst)		
794 (mst)	820 (st)	843 (mst)	830 (sst)	
760 (mst)		835 (mst)		
		809 (mst)		
535 (mst)		530 (m)	533 (m)	$\nu_{\text{sym.}}$ C-Cl
528 (mst)	530 (mst)	522 (mst)		
445 (s)	442 (m)	440 (m)	430 (mst)	ν C-S ?
418 (s)	412 (mst)	404 (mst)	414 (m)	$\delta_{\text{out of plane}}$ $\text{Cl}_2\text{FCS-}$?

Tab. II Zuordnung charakteristischer Absorptionen der ClF_2CS -Gruppe

RSNCO	$(\text{RS} \cdot \text{NH})_2\text{CO}$	$\text{RS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$	$\text{RS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{RSNCO})_3$	$(\text{RSNCO})_2$	RSCN	RSCl	
1180 (mst)	1180 (mst)	1095 (st)	1115 (mst)	1089 (sst)	1116 (sst)	1112 (st)	1132 (sst)	γ C-F
1105 (sst)	1094 (mst)		1097 (st)				1130 (sst)	
	1074 (mst)	1075 (st)	1075 (st)	1057 (mst)	1089 (sst)	1080 (st)	1109 (sst)	
900 (st)	890 (st)			916 (st)		895	910 (mst)	γ C-Cl
?		890 (st)	893 (st)		894 (st)	bis (stbr)	895 (st)	
845 (mst)	870 (mst)			900 (st)		856	885 (st)	
							850 (mst)	
605 (mst)	680 (mst)	667 (s)	692 (mst)	672 (s)	770 (mst)	661 (mst)	842 (mst)	out of plane δ ClF_2CS
	670 (mst)	605 (s)			757 (mst)		670 (m)	
							662 (m)	
535 (m)	n. b.	500 (m)	523 (m)	n. b.			545 (mst)	δ sym. CF_2 χ Veränd.
					n. b.	510 (s)	542 (mst)	
							535 (mst)	
463 (m)	468 (mst)	475 (m) 461 (m)	480 (m)	469 (mst)	465 (mst)	443 (m)	455 (m)	γ C-S
							449 (m)	
428 (s)	420 (s)	415 (s)	420 (s)	415 (s)	n. b.	420 (m)	415 (s)	δ asym. CF_2

R = $\text{ClF}_2\text{C}-$

Somit weist die ClF_2CS -Gruppe folgende Absorptionsbereiche auf:
1180 - 1057, 900 - 850, 680 - 600, 550 - 500 und 430 - 415 cm^{-1} .
Die Zuordnungen werden unter Berücksichtigung der für CSF_2 ^{6, 24)} gemachten Totalzuordnung vorgenommen.

Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung der charakteristischen S-N Valenzschwingung, da in allen Spektren, und diese Beobachtung wurde auch schon in früheren Arbeiten⁷⁾ gemacht, keine charakteristische Bande auftrat, die mit dieser Schwingung in Zusammenhang hätte gebracht werden können. Vermutlich ist sie stark von benachbarten Substituenten abhängig oder tritt sogar nur unterhalb 400 cm^{-1} auf. In Tabelle III sind weitere Absorptionen zusammengestellt und zugeordnet.

Tab. III Zuordnung weiterer charakteristischer Banden

$(\text{Cl}_2\text{FCSNH})_2\text{CO}$	$(\text{ClF}_2\text{CSNH})_2\text{CO}$	$\text{ClF}_2\text{CSN}\cdot\text{C}\cdot\text{OCH}_3$ H O	$\text{ClF}_2\text{CSN}\cdot\text{C}\cdot\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ H O	$\text{Cl}_2\text{FCSN}\cdot\text{C}\cdot\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ H O	
3240 (sst)	3260 (sst)	3260 (sst)	3240 (sst)	3240 (sst)	ν_{NH}
3140 (mst)	3170 (mst)				
1665 (sst)	1683 (sst)	1735 (sst)	1709 (sst)	1708 (sst)	$\nu_{\text{C=O}}$
1480 (st)	1490 (st)	n. b.	1495 (st)	1495 (s)	δ_{NH}
--	--	1212 (st)	1235 (mst)	1238 (st)	$\nu_{\text{C-O}}$
1174 (st)	1180 (mst)	1212 (st)	1235 (mst)	1238 (st)	$\nu_{\text{C-N}}$ (gekoppelt)
Cl_3CSCl	Cl_2FCSCl	ClF_2CSCl	F_3CSCl		
532 (mst)	535 (mst)	535 (mst)	535 (mst)		$\nu_{\text{S-Cl}}$

Für Isocyanurate mit den Seitenketten $\text{Cl}_3\text{CS-}$, $\text{Cl}_2\text{FCS-}$, $\text{ClF}_2\text{CS-}$ und $\text{F}_3\text{CS-}$ kann man die Schwingungen formal in die des $(\text{-}\overset{\text{N}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O})_3$ -Ringsystems und die der angegliederten $\text{Cl}_{n-1}\text{F}_{3-n}\text{CS-}$ Gruppen ($n=0$ bis 3) aufteilen. Durch Vergleich mit der für Cyanursäure angegebenen Totalzuordnung können Zuordnungen für das Cyanursäureskelett der oben angeführten Verbindungen vorgenommen werden. Analog können die Schwingungen der Seitenketten charakterisiert werden, da vor allem für die $\text{F}_3\text{CS-}$ Gruppe die I.R. -Absorptionsbanden von Nabi und Sheppard¹⁷⁾ ermittelt und zugeordnet worden sind. Sie liegen für $(\text{F}_3\text{CSNCO})_3$ bei 1199, 1159, 1130, 1098 (ν C-F), 744 (δ $\text{F}_3\text{CS-}$), 568 ($\delta_{\text{asym.}}$ CF_3) und 468, 477 cm^{-1} (ν C-S). Diese Banden sind auch von Haas⁷⁾ an einer Vielzahl von $\text{F}_3\text{CS-}$ Verbindungen beobachtet worden. Die Absorptionen des $\text{Cl}_3\text{CS-}$ Rests lassen sich nach Ketelaar und Vedder¹²⁾ im $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ den Banden bei 822, 783, 765 (ν C-Cl) und 460, 445 cm^{-1} (δ $\text{Cl}_3\text{CS-}$) zuschreiben.

Schwieriger ist es, die Normalschwingungen der beiden Seitenketten $\text{ClF}_2\text{CS-}$ und $\text{Cl}_2\text{FCS-}$ zu identifizieren, da das in der Literatur vorhandene Zahlenmaterial zu gering ist, um die Bandenlage dieser Gruppen mit einiger Sicherheit anzugeben. Eine, wenn auch mit Vorbehalt gemachte Zuordnung kann auf Grund der von uns I.R. -spektroskopisch untersuchten Verbindungen vorgenommen werden (siehe Tab. I und II).

In Analogie zu den Verbindungen $\text{Cl}_2\text{FCS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{Cl}_2\text{FCSNH})_2\text{CO}$, Cl_2FCSNCO und Cl_2FCSCl absorbiert die $\text{Cl}_2\text{FCS-}$ Gruppe im $(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$ bei 1050 (ν C-F), 830 ($\nu_{\text{asym.}}$ C-Cl), 533 ($\nu_{\text{sym.}}$ C-Cl), 430 (ν C-S) und 444 cm^{-1} (δ $\text{Cl}_2\text{FCS-}$).

Ähnlich lassen sich auch aus dem vorhandenen Material, das umfangreicher ist als im Falle der $\text{Cl}_2\text{FCS-}$ Gruppe, Zuordnungen für

die ClF_2CS -Gruppe treffen. Im Falle des $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$ sind die Absorptionen bei 1089, 1057 ($\nu_{\text{asym. C-F}}$), 916, 900 ($\nu_{\text{C-Cl}}$), 725 ($\nu_{\text{sym. C-F}}$), 672 ($\delta_{\text{ClF CS-}}$), 415 ($\delta_{\text{asym. CF}}$) und 460 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-S}}$) der ClF_2CS -Seitenkette zuzuordnen.

Die aus den vier Spektren nun verbleibenden, starken Absorptionen sind Cyanursäureskelett-Schwingungen zuzuschreiben, da Kopplungen mit den Seitengruppen über die Brückenatome infolge der relativ hohen Masse des Schwefels unwahrscheinlich sind.

Die nachfolgende Tabelle IV gibt die beobachteten Banden im Vergleich mit den für das $(-\text{N}-\underset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O})_3$ -Skelett der Cyanursäure getroffenen Zuordnung von Newman u. Badger¹⁸⁾ wieder.

Tab. IV I.R.-Banden von $(\text{Cl}_n\text{F}_{3-n}\text{CSNCO})_3$ ($n = 0$ bis 3) im Vergleich mit den für das $(\text{-N-C=O})_3$ -Skelett der Cyanursäure getroffenen Zuordnungen von Newman und Badger¹⁸⁾

$(\text{F}_3\text{CSNCO})_3$	$(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$	$(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$	$(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$	$(\text{HNCO})_3$	
n. b.	1798 (s)	1798 (mst)	1793 (m)	1800 (mst)	ν sym. C = O
1744 (st)	1755 (sst) 1736 (sst) 1731 (sst)	1761 (st) 1742 (mst) 1731 (st)	1741 (st)	1710 (sst)	ν C = O entartet
1334 (st) 1323 (st) n. b.	1323 (sst) 1057 (mst)	1321 (sst) 1300 (sst) 1015 (mst)	1298 (st) n. b.	1470 (st) 1065 (mst)	ν Ring
737 (s)	736 (st)	736 (mst) 730 (mst)	730 (st)	765 (s)	δ C = O nicht eben
400 (st) ?	440 (mst) ?	430 (s)	408 (st) ?	540 (sst)	δ C = O eben

Die in der Cyanursäure bei 1470 cm^{-1} auftretende Ringvalenzschwingung erscheint in den aufgeführten Spektren im Bereich von 1334 bis 1298 cm^{-1} in der Reihenfolge $\text{F}_3\text{CS-} \longrightarrow \text{Cl}_3\text{CS-}$. Die generell beobachtete Verschiebung nach niedrigerer Wellenzahl ist beim $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ am größten und wird sicherlich durch ansteigende Masse der Seitenketten gegenüber dem Wasserstoff der Cyanursäure verursacht.

Die zweite Absorptionsbande des Ringes, die bei $(\text{HNCO})_3$ bei 1065 und 1050 cm^{-1} auftritt, wurde nur in den Verbindungen $(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$ und $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$ beobachtet.

In den anderen beiden treten bei $1100 - 1000$ keine Banden auf, die einer solchen Schwingung hätten zugeordnet werden können. Die beobachteten Valenzschwingungen der Carbonylgruppe stehen in enger Analogie zu denen der Cyanursäure.

Die Zuordnung für die $\delta\text{C=O}_{\text{eben}}$ Schwingung ist sehr unsicher, da in diesem Bereich C-F Deformationsschwingungen auftreten.

D.2 Diskussion der n.m.r.-Spektren

Die aufgenommenen ^{19}F -n.m.r.-Spektren zeigen für alle $\text{Cl}_2\text{FCS-}$ bzw. $\text{ClF}_2\text{CS-}$ Derivate eine einzige Absorptionslinie, die in einem für die einzelne Gruppe charakteristischen Bereich auftritt. Diese Beobachtung ist auch schon an $\text{F}_3\text{CSN-}$ Verbindungen gemacht worden. In 21 Verbindungen zeigte das $\text{F}_3\text{CSN-}$ System eine chemische Verschiebung von $51 \pm 4\text{ p.p.m.}^{7)}$. Ein solch enger Bereich kann auch für die $\text{ClF}_2\text{CSN-}$ Gruppierung angegeben werden, der zwischen $35,48$ und $40,47\text{ p.p.m.}$ liegt. Auffallend ist, daß ClF_2CSSCN mit einer chemischen Verschiebung von $31,35\text{ p.p.m.}$ nicht in diesen Bereich

fällt. Eine Erklärung hierfür wäre, daß die Verbindung nicht in der Iso-(ClF₂CSNCS)-, sondern in der Normalform vorliegt. Die gleiche Beobachtung wurde auch beim F₃CSN gemacht⁷⁾.

Wesentlich unsicherer ist jedoch die Angabe eines Absorptionsbereiches für die Cl₂FCSN-Gruppe, da das vorhandene Zahlenmaterial hierfür geringer ist.

Die untersuchten Verbindungen zeigten chemische Verschiebungen zwischen 23,08 und 28,90 p. p. m.

Die einzelnen Absorptionsbereiche können wie folgt angegeben werden,

$$\begin{aligned} \text{Cl}_2\text{FCSN-} &: 26 \pm 3 \text{ p. p. m.}, \text{ ClF}_2\text{CSN-} : 38 \pm 3 \text{ p. p. m. und} \\ \text{F}_3\text{CSN-} &: 51 \pm 4 \text{ p. p. m.} \end{aligned}$$

Trägt man diese Werte graphisch auf, so tritt ein geradliniger Anstieg der chemischen Verschiebung mit zunehmendem Fluorierungsgrad auf (Abb. 1). Erwähnenswert ist noch, daß auch die entsprechenden Sulfenylchloride in diesen Bereichen absorbieren.

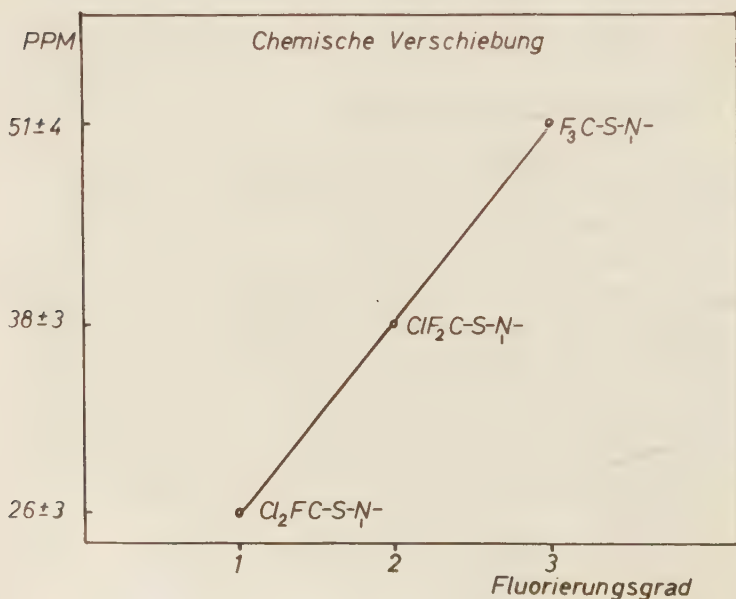


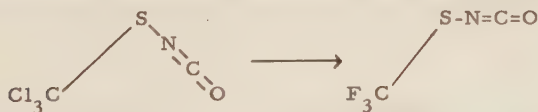
Abb. 1

D.3 Diskussion des chemischen und physikalischen Verhaltens von $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS-Verbindungen}$

Die hier durchgeführten Umsetzungen gestatten es, im Zusammenhang mit den von Haas⁷⁾ durchgeführten Arbeiten, das chemische und physikalische Verhalten von $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS-Verbindungen}$ zu diskutieren. Zunächst stellt man fest, daß die Reaktionsfähigkeit der S-Cl-Bindung mit Silberpseudohalogeniden mit steigendem "n" zunimmt, während die Polymerisationsgeschwindigkeit der Isocyanate abnimmt. Beide Tatsachen sind mit der Elektronen anziehenden Wirkung des Fluors zu erklären.

Mit dem Eintritt von Fluoratomen in das Cl_3CSCl -Molekül erfolgt eine Elektronenverschiebung in Richtung der $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{C-Gruppe}$, die um so größer, je vollständiger die Fluorierung ist. Die S-Cl-Bindung wird mit zunehmendem "n" nach $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS}^+\text{Cl}^-$ polarisiert. Dies führt zu einer Schwächung der kovalenten Bindungsanteile der S-Cl-Bindung und steigert die Reaktionsfähigkeit.

Das abnehmende Trimerisierungsbestreben in Richtung $\text{Cl}_3\text{CSNCO} \longrightarrow \text{F}_3\text{CSNCO}$ hängt sicherlich mit der Geometrie des Moleküls zusammen, die ebenfalls von der hohen Elektronegativität des Fluors beeinflusst wird. Vermutlich vergrößert sich der C-S-N-Winkel nach



und schwächt das Trimerisierungsvermögen der -NCO-Gruppe ab.

Eine lineare Veränderung der physikalischen Eigenschaften ist neben den steigenden Siedepunkten (Abb. 2) von $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$ für fallendes "n" auch bei den Schmelzpunkten (Abb. 3) für $(\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSNCO})_3$ beobachtet worden.

Linear ist auch der Anstieg der chemischen Verschiebung in gleicher Richtung. Nur in den I. R. -Spektren sind keine klaren Zusammenhänge zwischen Bandenlage und Fluorierungsgrad zu beobachten.

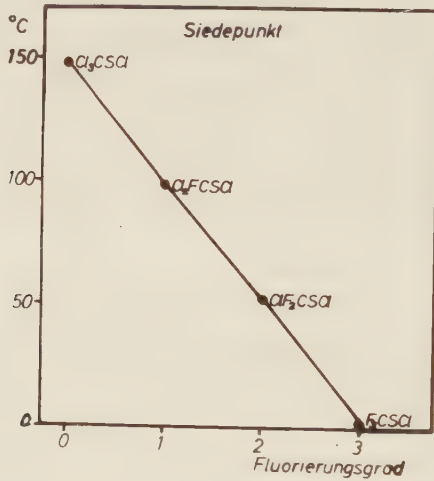


Abb. 2

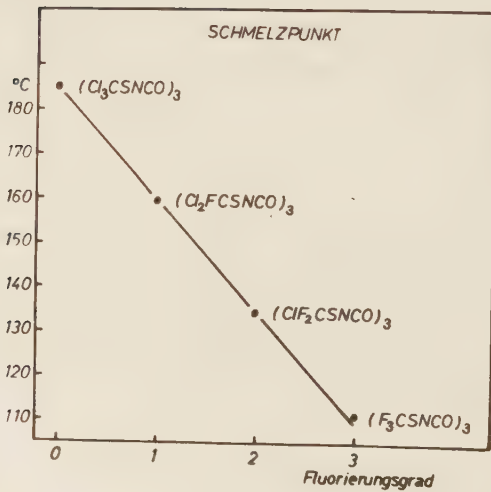


Abb. 3

E. Experimenteller Teil

Darstellung der Ausgangssubstanzen

- 1) Silber- und Bleicyanat, Silberthiocyanat und Silberselenocyanat wurden durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Silber-, bzw. Bleinitrat mit den entsprechenden Kaliumpseudohalogeniden in wässriger Lösung erhalten.
Die entstandenen Niederschläge wurden abfiltriert, mit Aceton und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Kaliumselenocyanat wurde nach Birckenbach²⁾ hergestellt.

- 2) Trichlor-, Dichlorfluor- und Chlordifluormethylsulphenylchlorid stammten von den Farbenfabriken Bayer-Leverkusen und wurden vor Gebrauch durch Destillation gereinigt.

Analysenmethoden

Zur Identifizierung der erhaltenen Produkte wurden Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor und, falls notwendig, auch noch Fluor und Molekulargewicht bestimmt.

- 1) C, H, N, F- und Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten im "Analytischen Laboratorium Beller", Göttingen.
- 2) Chlorbestimmung: Nach erfolgter Hydrolyse mit einer 15 prozentigen Natronlauge wurde die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor gravimetrisch als AgCl bestimmt. Sulfidhaltige Hydrolysate wurden mit H_2O_2 zum Sieden erhitzt, und nachdem alles Sulfid zu Sulfat oxydiert worden war, konnte Chlor, wie bereits erwähnt, bestimmt werden.

- 3) Schwefelbestimmung: Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels wurde das alkalische Hydrolysat mit H_2O_2 ¹¹⁾ erhitzt, bis der Gesamtschwefel zu Sulfat oxydiert worden war. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde zur quantitativen Entfernung des Fluorids dreimal mit konz. Salzsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde in verd. Salzsäure gelöst. Im Filtrat wurde das Sulfat in der Siedehitze mit einer 10 prozentigen Bariumchloridlösung als Bariumsulfat gefällt und als solches ausgewogen.

Infrarotspektren fester Substanzen wurden als Nujol- bzw. Hostaflon-ölpasten, die flüssigen kapillar, die gasförmigen in einer 8 cm langen Gasküvette, ausgestattet mit KBr-Fenstern, mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125 im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen. Die mit * bezeichneten Spektren sind mit einem Leitz-Gitter-Spektrographen nach obigen Angaben aufgenommen worden. Spektren, Bandenlage und geschätzte Intensitäten sind bei der Beschreibung der Darstellung der einzelnen Verbindungen angegeben.

¹⁹
F-Kernmagnetische-Resonanz-Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Varian A 60 High Resolution Spektrometers angefertigt. Die chemischen Verschiebungen, angegeben in p. p. m., wurden an 10 - 20 prozentigen Lösungen in Benzol ermittelt. Als innerer Standard diente CCl_3F .

Die einzelnen Werte (Tab. V) betrugen:

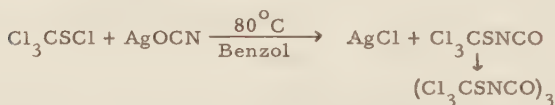
Verbindung (Lösung: 10 - 20 %ig)	Lösungsmittel	Chemische Verschiebung (p. p. m.)
Cl_2FCSCl	CFCl_3	28,59
$(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$	Benzol	23,08
$(\text{Cl}_2\text{FCSNH})_2\text{CO}$	Aceton	27,56
$\text{Cl}_2\text{FCSN} \cdot \underset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	CFCl_3	28,90
ClF_2CSCl	CFCl_3	36,77
ClF_2CSSCN	CFCl_3	31,35
ClF_2CSNCO	CFCl_3	38,72
$(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_2$	CFCl_3	36,86
$(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$	Benzol	35,48
$(\text{ClF}_2\text{CSNH})_2\text{CO}$	Aceton	39,87
$\text{ClF}_2\text{CSN} \cdot \underset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{OCH}_3$	CFCl_3	40,28
$\text{ClF}_2\text{CSN} \cdot \underset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	CFCl_3	40,47

E.1 Darstellung von Tris-trichlormethylsulfenyl-isocyanurat

30,99 g (166,6 mMol) Cl_3CSCl wurden mit 25 g (166,7 mMol) AgOCN in absolutem Benzol bei 80°C unter ständigem Rühren innerhalb von 8 bis 10 Stunden umgesetzt. Das entstandene AgCl wurde abfiltriert und das bräunlichrote Filtrat unter Ausschluß von Feuchtigkeit langsam eingeeengt.

Es flockte zunächst eine geringe Menge einer amorph aussehenden gelben Substanz aus, die abfiltriert und verworfen wurde. Eine in diesem Filtrat gelegentlich auftretende Trübung konnte durch Zugabe einiger Tropfen absoluten Äthers behoben werden. Während des Erhaltens kristallisierte die bis jetzt unbekannte Verbindung, $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$, in langen farblosen Nadeln aus.

Die Umsetzung verlief nach folgender Gleichung:



Die Auswaage an $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ betrug 28,8 g und entsprach einer Ausbeute von 90 %.

$(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ läßt sich gut aus Benzol umkristallisieren und hat einen scharfen Schmelzpunkt bei 185°C . Die Verbindung läßt sich bei 160°C im Vakuum unzersetzt sublimieren und ist an der Luft beständig. Sie zersetzt sich allmählich in heißem Wasser.

Führt man die Reaktion von Cl_3CSCl mit AgOCN bei Raumtemperatur durch, so erhält man nach 50 Tagen nur eine ca. 50 prozentige Umsetzung. In Acetonitril dagegen ist die Reaktion schon nach 5 Stunden beendet. $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ ist jedoch auch hier das einzige isolierbare Produkt. An Stelle von AgOCN kann auch $\text{Pb}(\text{OCN})_2$ erfolgreich verwendet werden.

Analyse des $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$

Die in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführte osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ergab 640 (Ber.: 577,1).

$(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$:

Ber.	Gef.
C : 12,48 %	C : 12,28 %
Cl : 55,32 %	Cl : 54,50 %
N : 7,26 %	N : 7,22 %
S : 16,66 %	S : 16,70 %

Hydrolyse des $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$

872.0 mg (1.51 mMol) $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ wurden mit ca. 10 ml Wasser in ein etwa 50 ml fassendes Bombenrohr eingeschmolzen, 3 Stunden im Wasserbad auf 100°C erhitzt und über Nacht stehengelassen.

Nach beendeter Reaktion wurden 126.3 mg (87 %) Cyanursäure ausgewogen und 465.6 mg (96.5 %) Chlorid durch Titration mit einer 0.1 n AgNO_3 ermittelt. In einem getrennt durchgeführten Hydrolyseversuch wurden 171.3 mg $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ unter obigen Bedingungen umgesetzt und ergaben 24.8 mg (86 %) Schwefel.

Dieser wurde nach Järvinen⁹⁾ zu Sulfat oxydiert und als BaSO_4 (180 mg = 100 %) bestimmt. Außerdem konnten CO_2 und H_2S qualitativ nachgewiesen werden.

Die Berechnungen erfolgten nach Gleichung:



Hydrolyse des Cl_3CSCl

Eine bestimmte Menge Cl_3CSCl wurde in einem Bombenrohr bei 160°C während 3 Stunden mit einem Überschuß an Wasser hydrolysiert. Im Hydrolysat wurden Schwefel, Chlorid und Sulfat wie bereits beschrieben quantitativ bestimmt. Qualitativ konnte noch CO_2 und H_2S nachgewiesen werden. In drei getrennt durchgeführten Versuchen (Tab. VI) wurden folgende Werte ermittelt.

Tab. VI

Einwaage (mg)	Schwefel		H_2SO_4		HCl		H_2S^x (%)
	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(%)	
1073,4	135,0	73,05	60,5	10,71	795,6	94,44	16,24
1017,2	134,7	76,78	48,7	9,07	759,0	95,10	14,15
954,7	122,5	74,38	45,6	9,05	713,5	95,25	16,57

^x Diese Werte wurden aus der Differenz zu 100 ermittelt bestimmt.

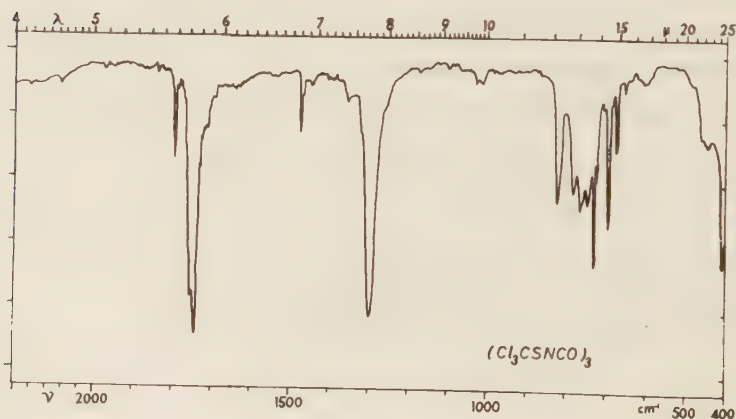


Abb. 4

Das Infrarotspektrum des $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ (Abb. 4) weist folgende Absorptionsbanden auf:

3020(s), 2915(sbr), 2850(s), 1793(m), 1754(sh),
1741(ss), 1473(m), 1466(s), 1445(s), 1351(s),
1298(ss), 1019(s), 1010(s), 822(mst), 783(mst),
765(mst), 746(mst), 730(st), 723(mst), 694(st),
673(m), 651(s), 600(sbr), 460(m), 445(m), 408(st) cm^{-1} .

E. 1. 2 Umsetzung von Trichlormethylsulfenylchlorid mit Silber- bzw. Kaliumthiocyanat

12,7 g AgSCN und 14,2 g Cl_3CSCl (Molverhältnis 1:1) wurden in einem 500 ml fassenden Reaktionskolben mit ca. 200 ml Benzol unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit bei 80°C innerhalb von 3 Stunden umgesetzt. Bereits nach einer Stunde war der ausgeschiedene AgCl-Niederschlag, infolge teilweiser Zersetzung des entstandenen Cl_3CSSCN gelb gefärbt. Nach 3 Stunden wurde das Reaktionsgemisch durch eine G4-Glasfritte filtriert. Der AgCl-Rückstand, durch Beimengungen von Polyrhodan gefärbt, wurde mit Äther gewaschen, getrocknet und schließlich ausgewogen, um festzustellen, ob die Reaktion vollständig abgelaufen war. Die Auswaage an AgCl betrug 11,0 g (Ber.: 10,98 g). Dies deutet drauf hin, daß die Reaktion schon vor Erreichen der angesetzten 3 stündigen Reaktionsdauer beendet war.

Das gelbe, zuerst klare Filtrat trübte sich beim Stehenlassen. Nach Abdestillieren des im Filtrat befindlichen Benzols fielen ca. 50 % $(\text{SCN})_x$, bezogen auf die Einwaage von 12,7 g AgSCN, aus.

Der gelbe, benzolfreie, flüssige Anteil wurde bei einer Badtemperatur von $45^\circ\text{C}/0,1$ Torr destilliert.

Sofort durchgeführte I. R. -Aufnahmen zeigten die charakteristische Absorptionsbande des Cl_3CSSCN bei 2170 cm^{-1} . Beim Stehenlassen des gereinigten Cl_3CSSCN trat erneut Zersetzung unter Ausscheidung von Polyrhodan ein.

Die gesondert durchgeführte Umsetzung von Cl_3CSCl mit KSCN ergab ähnliche Versuchsergebnisse. Cl_3CSSCN ist in Benzol gelöst relativ stabil, ohne Lösungsmittel zersetzt es sich jedoch wesentlich rascher. Es ist bei Raumtemperatur höchstens 4 Stunden haltbar.

E.1.3 Umsetzung von Trichlormethylsulfenylchlorid mit Kalium-selenocyanat

Setzte man 40,2 g (216 mMol) Cl_3CSCl , gelöst in 300 ml absolutem Benzol mit 31,2 g (216 mMol) wasserfreiem KSeCN bei 20°C innerhalb von 50 Stunden unter ständigem Rühren um und filtrierte das Reaktionsgemisch durch eine G4-Fritte, so erhielt man nach Auswaschen mit Benzol und Äther und anschließendem Trocknen einen Rückstand von 16,2 g (217 mMol) KCl . Das vereinigte, dunkelrote Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt. Nach einiger Zeit schieden sich farblose Kristalle von $\text{Se}(\text{CN})_2$ aus, die aus Benzol umkristallisiert werden konnten. Die Auswaage an $\text{Se}(\text{CN})_2$ betrug 6,1 g, entsprechend einer Ausbeute von 85,9 %. Der Schmelzpunkt des $\text{Se}(\text{CN})_2$ ¹⁾ liegt bei $133 - 134^\circ\text{C}$ (Lit.: 134°C). Bei der weiteren Destillation des Filtrates gingen zunächst geringe Mengen Benzol über. Zwischen $70 - 75^\circ\text{C}/0,1\text{ Torr}$ destillierte dann eine rötliche Flüssigkeit über, aus der sich gelbe Kristalle ausschieden. Sie wurden aus Benzol umkristallisiert und als $\text{Se}(\text{SeCN})_2$ ¹⁾ identifiziert. Schmelzpunkt des $\text{Se}(\text{SeCN})_2$: $133 - 134^\circ\text{C}$ (Lit.: $133 - 134^\circ\text{C}$).

Zusammen mit der aus dem Destillationsrückstand isolierten Menge an $\text{Se}(\text{SeCN})_2$ ergab sich eine Gesamtausbeute von 12,4 g, entsprechend 79,1 % der Theorie.

Das bei 70 - 75°C/0,1 Torr anfallende Destillat wurde nochmals destilliert und I.R. -spektroskopisch als $(\text{Cl}_3\text{CS})_2$ ⁸⁾ identifiziert.

An Stelle von KSeCN kann auch AgSeCN verwendet werden, wobei die Reaktion stärker exotherm verläuft. Deshalb muß bei tieferer Temperatur (-20°C) gearbeitet werden.

Analysenergebnisse des $\text{Se}(\text{CN})_2$ und $\text{Se}(\text{SeCN})_2$

$\text{Se}(\text{CN})_2$: Ber. C: 18,34, N: 21,39, Se: 60,27 (%)
Gef. C: 18,08, N: 20,43, Se: 59,0 (%)

$\text{Se}(\text{SeCN})_2$: Ber. Se: 81,99 %
Gef. Se: 80,22 %

E. 2.1 Darstellung von Dichlorfluormethylsulphenylisocyanat

In ein 150 ml fassendes Bombenrohr wurden 30 g (200 mMol) AgOCN und 24,75 g (146 mMol) Cl_2FCSCl im Vakuum eingeschmolzen. Das Reaktionsgemisch konnte unter oftmaligem Umschütteln bei Raumtemperatur reagieren. Nach einer Reaktionsdauer von 30 Tagen wurde das Bombenrohr unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß im Vakuum geöffnet und die flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle vorsichtig abdestilliert. Die flüchtigen Anteile wurden fraktioniert destilliert. Bei einer Badtemperatur von -12°C/0,1 Torr destillierten 4,21 g Cl_2FCSCl ab, d.h. 17 % der eingewogenen Menge an Cl_2FCSCl hatten nach 30 Tagen noch nicht mit dem im Überschuß vorhandenen AgOCN reagiert.

Der restliche, schwerflüchtige Anteil wurde bei der weiteren Fraktionierung bei einer Badtemperatur von $-2^{\circ}\text{C}/0,1$ Torr abdestilliert. Dieses Destillat war schwach gelb gefärbt. Das I. R. - Spektrum zeigte die für Cl_2FCSNCO charakteristischen Absorptionsbanden.

Die Auswaage an Cl_2FCSNCO betrug 1,924 g, das entspricht einer Ausbeute von 7,49 %, bezogen auf eingesetztes Cl_2FCSCl . Der AgCl -Rückstand enthielt noch $(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$, das mit Benzol extrahiert werden konnte.

Analyse des Cl_2FCSNCO

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Produkt mit Natronlauge hydrolysiert und Chlorid- und Schwefelbestimmungen durchgeführt.

Cl_2FCSNCO : Ber.: Cl: 40,29 %, S: 18,22 %

Gef.: Cl: 39,02 %, S: 18,13 %

Die Analysenergebnisse stimmen mit den berechneten Werten für Cl_2FCSNCO gut überein.

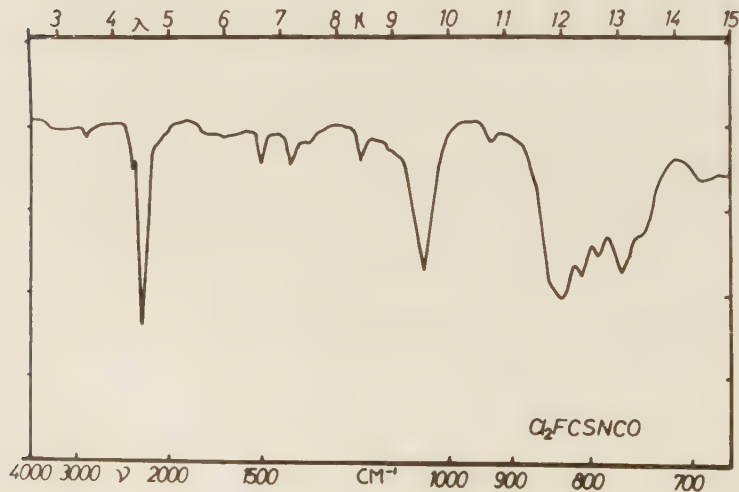


Abb. 5

Das Infrarotspektrum des $\text{Cl}_2\text{FCSNCO}^*$ (Abb. 5) weist folgende Absorptionsbanden auf:

3500(s), 2890(s), 2320(s), 2210(sst), 1515(s),
1395(s), 1190(s), 1045(st), 930(s), 835(st),
810(st), 790(mst), 765(st), 745(mst), 690(s) cm^{-1} .

E. 2. 2 Darstellung von N, N'-Dichlorfluormethylsulfenyl-Harnstoff

Setzt man 1,92 g (10,9 mMol) Cl_2FCSNCO mit Wasser bei 20°C um, so reagieren beide Stoffe unter CO_2 -Entwicklung zu einer seidenglänzenden, festen Substanz, die aus Chloroform umkristallisiert werden kann. Die Auswaage beträgt 1,473 g (8,37 mMol), das entspricht einer Ausbeute von 82,66 %. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 181°C unter Zersetzung. Somit verläuft die Hydrolyse nach folgender Gleichung:



Analysenergebnisse:

$(\text{Cl}_2\text{FCSNH})_2\text{CO}$:	Ber.	C : 11,05 %	Gef.	C : 11,20 %
		H : 0,62 %		H : 0,67 %
		Cl: 43,50 %		Cl: 44,28 %
		N : 8,59 %		N : 8,67 %

Die erzielten Analysenergebnisse stimmen gut mit den für $(\text{Cl}_2\text{FCSNH})_2\text{CO}$ berechneten Werten überein.

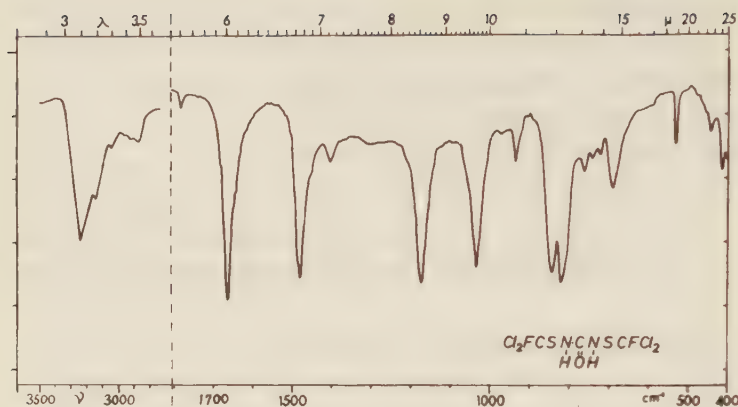


Abb. 6

Das Infrarotspektrum des $(\text{Cl}_2\text{FCSNH})_2\text{CO}$ (Abb. 6) weist folgende Absorptionsbanden auf:

3240(sst), 3140(mst), 2870(sh), 1785(s), 1665(sst),
1480(st), 1400(s), 1174(sst), 1034(st), 933(s),
842(st), 820(sst), 760(s), 740(s), 690(mst), 530(mst),
442(s), 412(s) cm^{-1} .

E. 2. 3 Darstellung von Dichlorfluormethylsulphenylcarbamidsäure-Benzylester

In eine Vorlage, die 0,5 g Benzylalkohol enthielt, wurde 0,531 g (3,52 mMol) Cl_2FCSNCO einkondensiert. Nach einer Reaktionsdauer von ca. 10 Minuten wurde bei 20°C der überschüssige Benzylalkohol abgezogen, wobei farblose Kristalle zurückblieben. Diese wurden aus CS_2 umkristallisiert und hatten einen scharfen Schmelzpunkt bei 73°C .

Analysenergebnisse:

$\text{Cl}_2\text{FCSNH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$: Ber. C : 38,05 % Gef. C : 37,34 %
 H : 2,82 % H : 2,88 %
 Cl : 24,96 % Cl : 24,25 %
 N : 4,93 % N : 4,59 %

Die Analysenergebnisse stimmen gut mit den für

$\text{Cl}_2\text{FCSN}-\underset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ berechneten Werten überein.

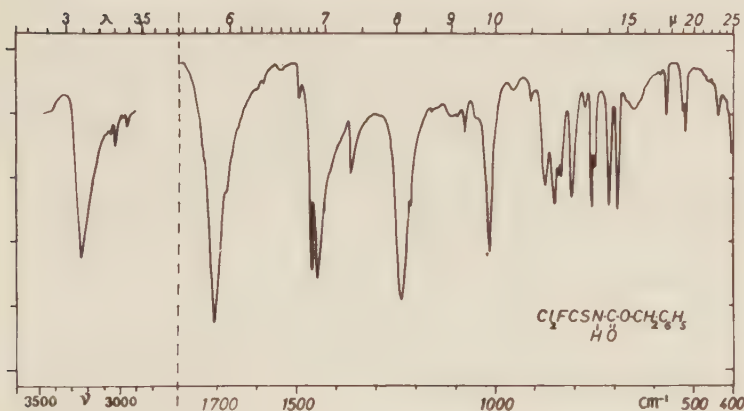


Abb. 7

Das Infrarotspektrum des $\text{Cl}_2\text{FCSNH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (Abb. 7) weist folgende Absorptionsbanden auf:

3240(sst), 3013(s), 2955(s), 2870(s), 2650(s), 1945(s),
 1708(sst), 1495(s), 1463(st), 1450(st), 1363(s), 1238(sst),
 1080(s), 1017(st), 965(s), 912(s), 876(mst), 852(mst),

843(mst), 835(mst), 809(mst), 776(s), 760(mst),
752(mst), 717(mst), 694(mst), 650(s), 571(s), 530(s),
522(mst), 440(s), 404(s) cm^{-1} .

E. 2. 4 Darstellung von Tris-dichlorfluormethylsulphenyl-isocyanurat

25 g (166, 7 mMol) AgOCN und 28, 26 g (166, 7 mMol) Cl_2FCSCl wurden in ca. 150 ml Benzol aufgeschlämmt und in einem 500 ml fassenden Reaktionskolben unter ständigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei 80°C umgesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 20 Stunden wurde das Reaktionsgemisch vom ausgeschiedenen AgCl abfiltriert und das schwach rötliche Filtrat vom Lösungsmittel vollständig befreit.

Das im Kolben zurückbleibende Reaktionsprodukt war eine gelbe, honig-ähnliche Flüssigkeit, die beim Erkalten hochviskos wurde.

Nachdem Sublimationsversuche fehlschlagen, konnte das Rohprodukt schließlich aus n-Hexan umkristallisiert werden. Die erhaltenen farblosen Kristalle erwiesen sich durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Infrarotspektrum als $(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$.

Die Auswaage betrug 29, 3 g; das entspricht einer Ausbeute von 92, 4 %. $(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$ schmilzt bei $159, 9^\circ\text{C}$.

Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab einen Wert von 570, der mit dem theoretischen Wert von 528 befriedigend übereinstimmt.

Analysenergebnisse:

$(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$	Ber.	C : 13, 65 %	Gef. C : 13, 97 %
		Cl : 40, 28 %	Cl : 39, 34 %
		N : 7, 95 %	N : 8, 29 %

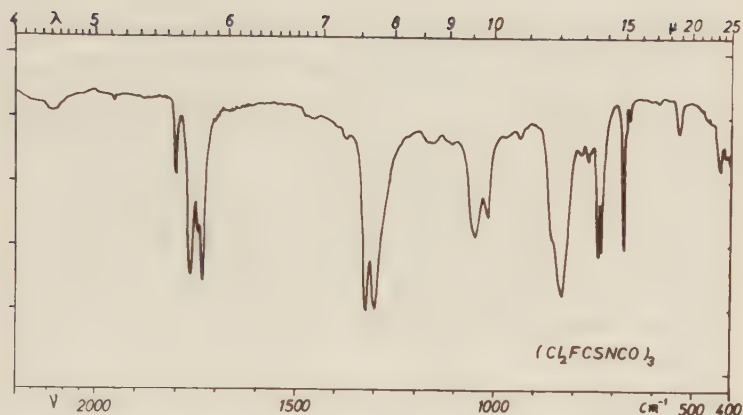


Abb. 8

Das Infrarotspektrum des $(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$ (Abb. 8) zeigt folgende Absorptionsbanden:

1954(s), 1798(mst), 1761(st), 1742(mst), 1731(st),
1321(sst), 1300(sst), 1050(st), 1015(mst), 830(sst),
762(s), 736(mst), 730(mst), 672(mst), 657(s),
533(s), 430(s) cm^{-1}

E. 2. 5 Darstellung von Dichlorfluormethylsulfenyl-thiocyanat

33.4 g (197, 1. mMol) Cl_2FCSCl wurden in eine Suspension von

19,1 g (197,1 mMol) feingepulvertem KSCN in etwa 150 ml Benzol unter ständigem Rühren bei 0°C im Verlauf einer Stunde tropfenweise zugegeben.

Danach wurde das Reaktionsgemisch bei 20°C für weitere 40 Stunden gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels destillierte bei einer Badtemperatur von 6 - 8°C/0,1 Torr eine schwachgelbe Flüssigkeit in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, die als Cl₂FCSSCN identifiziert werden konnte. Die stechend riechende Flüssigkeit ist in Lösung ziemlich stabil, zersetzt sich jedoch bei Raumtemperatur langsam in das entsprechende Disulfid und Polyrhodan. Reines Cl₂FCSSCN zerfällt wesentlich rascher. Die Auswaage betrug 27,2 g, dies entspricht einer Ausbeute von 71,5 %.

Führt man die Reaktion bei höherer Temperatur durch, so wird zwar die Reaktionszeit verkürzt, aber die Ausbeuten sinken erheblich infolge der leichten Zersetzlichkeit des entstehenden Cl₂FCSSCN. An Stelle von KSCN kann auch AgSCN erfolgreich verwendet werden.

Analysenergebnisse:

Chlor und Schwefel wurden durch Hydrolyse mit Natronlauge bestimmt.

Ber. Cl: 36,92 %, S: 34,17 %

Gef. Cl: 33,37 %, S: 31,22 %

Die gefundenen Werte wichen, bedingt durch Verunreinigungen des Cl₂FCSSCN, von den theoretischen erheblich ab.

Zersetzung des Cl₂FCSSCN

10,34 g (51,7 mMol) Cl₂FCSSCN wurden in ein gewogenes und evakuiertes Bombenrohr eingeschmolzen und ca. 7 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Rohr im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluß geöffnet und das schwerflüchtige, bei 90°C/20 Torr siedende (Cl₂FCS)₂²⁷⁾ abdestilliert.

Die entstandenen Mengen betrugen:

3,05 g $(\text{SCN})_x$ (Ber. 3,13 g) und 6,92 g $(\text{Cl}_2\text{FCS})_2$ (Ber. 7,21 g).

Damit ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:

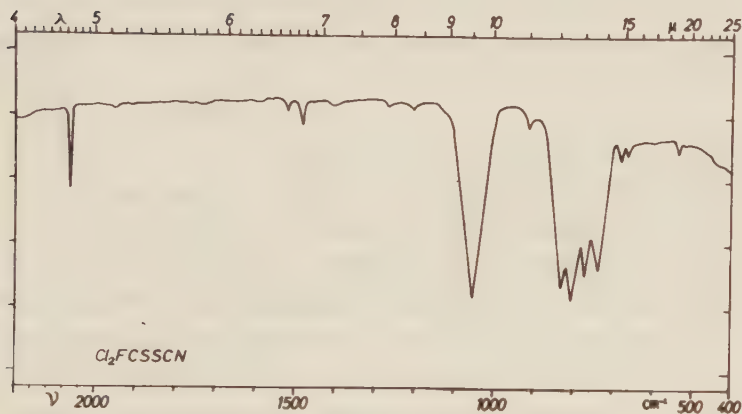
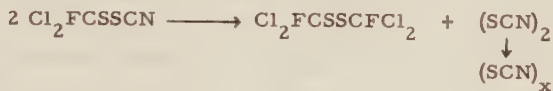


Abb. 9

Das Infrarotspektrum des $\text{Cl}_2\text{FCSSCN}^*$ (Abb. 9) weist folgende Absorptionsbanden auf:

2150(mst), 1520(s), 1485(s), 1050(ss), 910(s), 830(ss),
770(st), 735(st), 680(s), 660(s), 534(s) cm^{-1} .

E.3.1 Darstellung von Chlordifluormethylsulfenylisocyanat

In ein ca. 150 ml fassendes Bombenrohr wurden 22,3 g (148,4 mMol) AgOCN und 19,7 g (128,8 mMol) ClF_2CSCl im Vakuum eingeschmolzen.

Da die Reaktion schon bei 0°C stark exotherm verläuft, wurde die Umsetzung bei -20°C unter mehrmaligem Umschütteln durchgeführt. Nach ca. einer Stunde wurde das Bombenrohr im Vakuum geöffnet und der flüchtige Anteil in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle kondensiert.

Bei der fraktionierten Destillation ging eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit bei einer Badtemperatur von -23°C bei 0,1 Torr über. Die Auswaage an ClF_2CSNCO betrug 19,3 g (120,8 mMol); dies entspricht einer Ausbeute von 93,9 %. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Regnault ergab für die Verbindung 160,3 gegenüber einem theoretischen Wert von 159,6.

Analysenergebnisse:

Zur Chlor- und Schwefelbestimmung wurden Einwaagen von ClF_2CSNCO in einem 100 ml fassenden Rundkolben mit ca. 50 ml einer 15 %igen Natronlauge eingeschmolzen und bei etwa 75°C unter mehrmaligem Umschütteln innerhalb von 12 Stunden hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde mit H_2O_2 erhitzt, bis der als Schwefel und Sulfid vorliegende Gesamtschwefel zu Sulfat oxydiert worden war. Ein aliquoter Teil der Lösung wurde zur Sulfatbestimmung dreimal mit konz. HCl zum Trocknen eingedampft, wobei Fluorid als HF entfernt wurde.

Es wurden Chlorid als AgCl und Sulfat als BaSO_4 gravimetrisch bestimmt.

Ber. Cl: 22,22 %, S: 20,10 %

Gef. Cl: 21,62 %, S: 19,48 %

Die Analysen stimmen gut mit den für ClF_2CSNCO berechneten Werten überein.

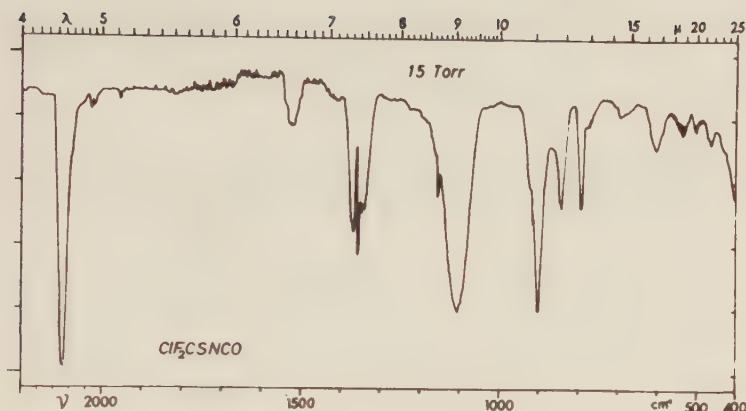


Abb. 10

Das Infrarotspektrum des ClF_2CSNCO (Abb. 10) zeigte folgende Absorptionsbanden:

3580(s), 2940(s), 2140(sst), 2060(s), 2050(s), 1525(mst),
1370(st), 1357(st), 1348(st), 1340(st), 1105(sst), 900(st),
845(mst), 792(mst), 695(sh), 605(mst), 535(mst), 500(mst),
463(s) cm^{-1} .

E. 3. 2 Darstellung von N,N'-Chlordifluormethylsulfenyl-Harnstoff

0,5 g Wasser und 1,37 g (8,6 mmol) ClF_2CSNCO wurden in ein Bombenrohr einkondensiert, das im Vakuum abgeschmolzen wurde. Nach einer Reaktionsdauer von wenigen Minuten konnte das überschüssige Wasser und das entstandene CO_2 im Vakuum entfernt werden, wobei ein farbloser Festkörper zurückblieb. Die farblose Substanz ließ sich gut aus

Chloroform umkristallisieren und hatte einen scharfen Schmelzpunkt bei 189°C . Die Auswaage an $(\text{ClF}_2\text{CSNH})_2\text{CO}$ betrug 2,50 g (8,54 mmol) entsprechend einer fast quantitativen Ausbeute von 99,24 %.

Analysenergebnisse des $(\text{ClF}_2\text{CSNH})_2\text{CO}$:

Ber. C : 12,29 %	Gef. C : 12,43 %
H : 0,69 %	H : 0,63 %
Cl: 24,19 %	Cl : 24,08 %
F : 25,93 %	F : 25,60 %
N : 9,56 %	N : 9,47 %

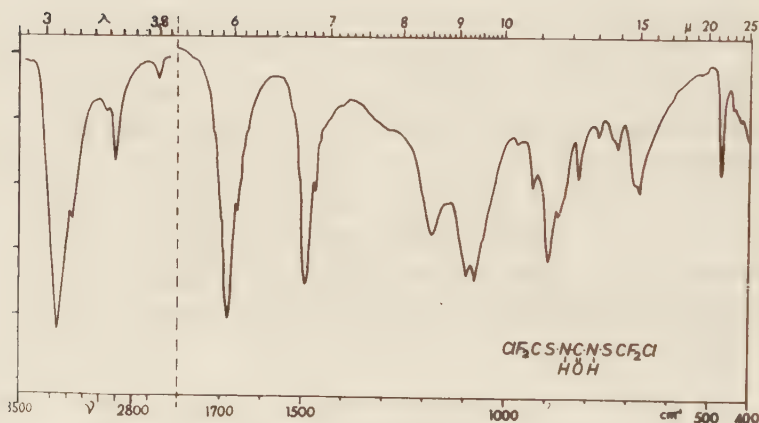


Abb. 11

Das Infrarotspektrum des $(\text{ClF}_2\text{CSNH})_2\text{CO}$ (Abb. 11) weist folgende Absorptionsbanden auf:

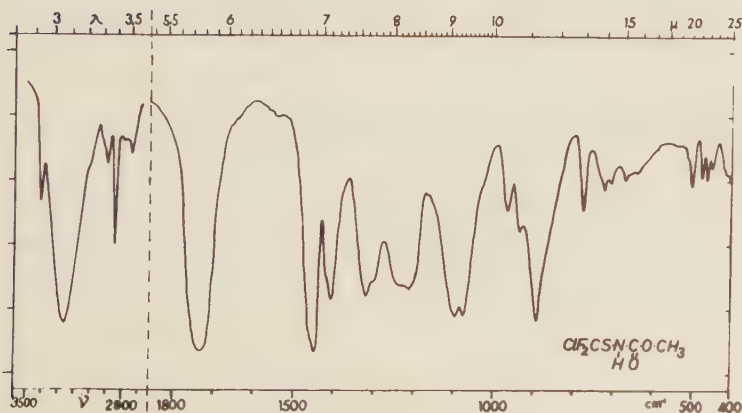
3260(ss), 3170(mst), 2900(mst), 2640(s), 1683(ss),
1660(s), 1490(st), 1466(s), 1180(mst), 1094(mst),
1074(mst), 930(st), 890(st), 870(mst), 820(s), 770(s),
720(s), 680(mst), 670(mst), 470(mst) cm^{-1} .

E. 3. 3 Darstellung von Chlordifluormethylsulfenylcarbamidsäure- Methylester

In ein 10 ml fassendes Bombenrohr wurden 2,983 g (18,7 mMol) $\text{F}_2\text{ClCSNCO}$ und 0,700 g (21,9 mMol) CH_3OH einkondensiert. Nach einer Reaktionsdauer von 20 Minuten wurde das überschüssige Methanol abgezogen; zurück blieben farblose Kristalle des Esters. Nach Umkristallisation aus CS_2 verblieben 3,324 g an $\text{ClF}_2\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{COOCH}_3$ entsprechend einer Ausbeute von 92,8 %, Smp. $33,5^\circ\text{C}$.

Analysenergebnisse des $\text{ClF}_2\text{CSNH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$:

Ber. C : 18,81 %	Gef. C : 18,90 %
H : 2,20 %	H : 2,13 %
Cl : 18,51 %	Cl : 18,36 %
F : 19,83 %	F : 20,10 %
N : 7,32 %	N : 7,14 %



Das Infrarotspektrum des $\text{ClF}_2\text{CSNH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ (Abb. 12) zeigt folgende Absorptionsbanden:

3413(s), 3260(sst), 3000(s), 2952(mst), 2850(s), 2650(s),
2150(s), 1735(sst), 1447(st), 1405(st), 1320(mst),
1212(st), 1095(st), 1075(st) 963(s), 932(s), 890(sst),
773(mst), 720(s), 705(s), 667(s), 605(s), 500(m),
475(s), 460(s), 450(s) cm^{-1} .

E. 3. 4 Darstellung von Chlordifluormethylsulfenylcarbamidsäure-Benzylester

In ein ca. 100 ml fassendes Bombenrohr wurden 1,214 g (11,23 mMol) Benzylalkohol eingewogen und darauf 1,536 g (9,63 mMol) ClF_2CSNCO aufkondensiert. Das im Vakuum abgeschmolzene Bombenrohr wurde nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten geöffnet und der überschüssige Benzylalkohol abgezogen. Hierbei schieden sich farblose Kristalle ab, die aus CS_2 umkristallisiert werden konnten. Das $\text{ClF}_2\text{CSNH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hat einen scharfen Schmelzpunkt bei 72°C . Die Auswaage betrug 2,391 g (8,94 mMol); dies entspricht einer Ausbeute von 92,81 %.

Analysenergebnisse des $\text{ClF}_2\text{CSNH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Ber. C : 40,38 %	Gef. C : 40,28 %
H : 3,01 %	H : 2,76 %
Cl : 13,25 %	Cl : 13,22 %
N : 5,23 %	N : 5,27 %

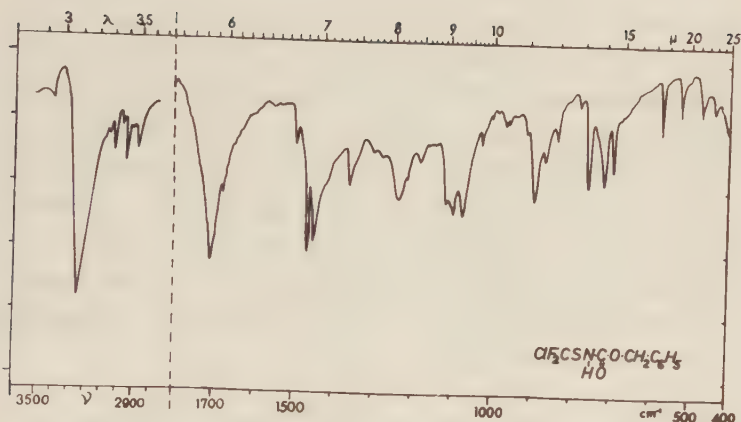


Abb. 13

Das Infrarotspektrum des $\text{ClF}_2\text{CSNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (Abb. 13) weist folgende Absorptionsbanden auf:

3418(s), 3240(sst), 3014(s), 2950(s), 2880(s), 2800(s),
 2650(s), 2270(s), 1709(sst), 1495(s), 1465(mst),
 1450(st), 1360(s), 1235(mst), 1180(s), 1115(mst),
 1097(st), 1075(st), 1025(s), 967(s), 958(s), 893(st),
 865(s), 835(s), 780(s), 755(mst), 716(mst), 692(mst),
 570(mst), 523(m), 470(s), 436(s) cm^{-1} .

E. 3. 5 Darstellung von Tris-chlordifluormethylsulfenylisocyanurat

Die Umsetzung von ClF_2CSCl mit AgOCN lieferte ob mit oder ohne Lösungsmittel stets das trimere $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$, wobei die Ausbeuten im letzteren Falle nicht höher als 20 % waren. In Benzol verlief die

Umsetzung jedoch fest quantitativ.

Wie bei der Darstellung des monomeren ClF_2CSNCO wurden 10,15 g (66,34 mmol) ClF_2CSCl und 10,50 g (70,05 mmol) AgOCN in ein 150 ml fassendes Bombenrohr bei -20°C unter mehrmaligem Schütteln umgesetzt. Nach Entfernung des monomeren ClF_2CSNCO (etwa 70 %) wurde der AgCl -Rückstand mit ca. 100 ml heißem Benzol extrahiert. Die Lösung wurde auf ca. 30 ml eingeeengt und unter Feuchtigkeitsabschluß in einem 100 ml fassenden Kolben 3 Wochen stehengelassen. Es entstanden gut ausgebildete, mitunter bis zu 0,5 cm lange Kristalle. Die Auswaage an $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$ betrug 2,6 g (16,3 mmol), entsprechend einer Ausbeute von 24,56 %.

Setzte man dagegen 20,31 g (135,5 mmol) AgOCN mit 19,72 g (128,9 mmol) ClF_2CSCl mit ca. 300 ml Benzol in einem 500 ml fassenden Reaktionskolben unter ständigem Rühren bei 20°C innerhalb von 15 Stunden um, so erhielt man nach Abfiltrieren des AgCl -Rückstandes und nach Entfernung des Lösungsmittels eine hellgelbe, honigartige Masse, die sich aus Benzol umkristallisieren ließ. Die Auswaage an $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$ betrug 19,58 g (122,7 mmol) und entsprach einer Ausbeute von 95,23 %.

Der Schmelzpunkt des $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$ liegt bei $134,5^\circ\text{C}$. Die in Benzol durchgeführte osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ergab 472 gegenüber 478,66 der Theorie.

Analysenergebnisse des $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$:

Ber. C : 15,06 %	Gef. C : 15,16 %
H : 0,00 %	H : 0,00 %
Cl : 22,22 %	Cl : 22,29 %
F : 23,82 %	F : 24,10 %
N : 8,78 %	N : 8,68 %

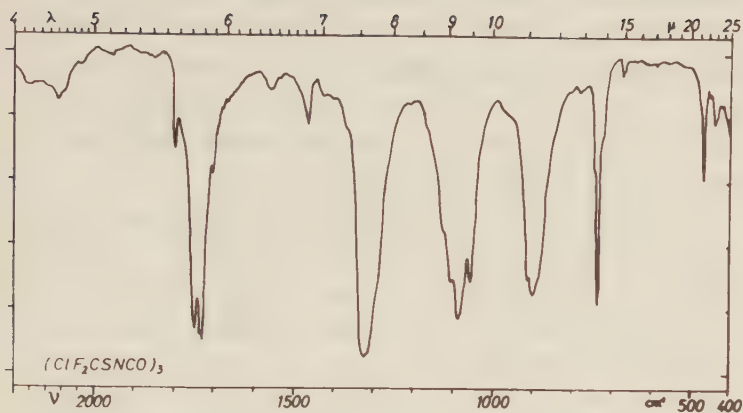


Abb. 14

Das Infrarotspektrum des $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$ (Abb. 14) weist folgende Absorptionsbanden auf:

1798(s), 1755(sst), 1736(sst), 1731(sst), 1705(s), 1560(s),
1465(s), 1323(sst), 1089(sst), 1057(mst), 916(st), 900(st),
736(st), 672(s), 470(mst), 440(s) cm^{-1} .

E. 3. 6 Darstellung von Bis-chlordifluormethylsulfenyl-uretidin-dion

In ein 5 ml fassendes Bombenrohr wurden 1,97 g ClF_2CSNCO im Vakuum eingeschmolzen. Das Bombenrohr wurde dann bei 20°C 3 Monate stehengelassen. Es entstanden farblose, blättrige Kristalle von $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_2$, welche sich noch zum großen Teil in ClF_2CSNCO

gelöst befanden.

Nach Entfernen des monomeren ClF_2CSNCO erhielt man 1,09 g $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_2$, das, aus CS_2 umkristallisiert, eine Ausbeute von 55,3 % ergab. $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_2$ schmilzt bei 79°C .

Analysenergebnisse für $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_2$

Die in Benzol durchgeführte osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ergab 321 gegenüber 319,1 der Theorie.

Ber. C : 15,06 %	Gef. C : 15,83 %
H : 0,00 %	H : 0,00 %
F : 23,82 %	F : 23,70 %
N : 8,78 %	N : 8,79 %

Sowohl das Molekulargewicht als auch die Elementaranalyse stimmen mit den für $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_2$ berechneten Werten gut überein.

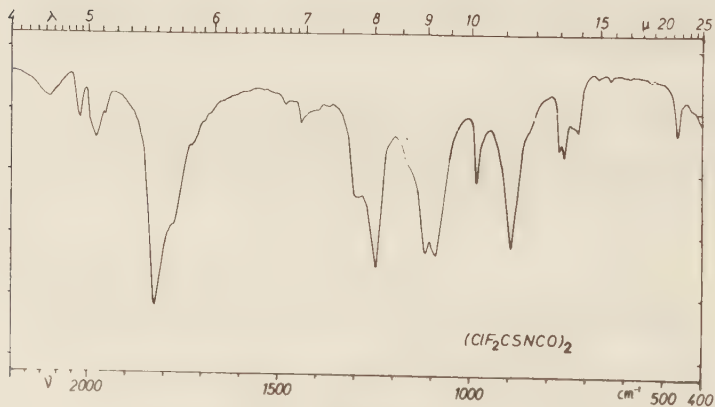


Abb. 15

Das Infrarotspektrum des $(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_2$ (Abb. 15) zeigte folgende Absorptionsbanden:

3730(s), 2928(s), 2526(s), 2250(sh), 2050(m), 1978(mst), 1953(s),
1825(sst), 1774(st), 1484(s), 1442(m), 1293(st), 1245(sst),
1116(sst), 1089(sst), 984(st), 894(sst), 770(mst), 757(mst), 730(sh),
720(m), 670(s), 638(s), 465(mst) cm^{-1} .

E.3.7 Darstellung von Chlordifluormethylsulfenylthiocyanat

In ein 250 ml fassendes Bombenrohr wurden 35,16 g (211,8 mMol) AgSCN und 30,58 g (199,9 mMol) ClF_2CSCl im Vakuum eingeschmolzen. Da die Reaktion äußerst exotherm verlief, wurde das Reaktionsgemisch unter mehrmaligem Schütteln bei -50°C bis -40°C umgesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 24 Stunden wurde das Bombenrohr im Vakuum geöffnet und der flüchtige Anteil in eine mit flüssiger Luft gekühlten Falle destilliert. Die Auswaage an ClF_2CSSCN betrug 25,32 g (144,2 mMol), was einer Ausbeute von 72,13 % entsprach.

Die farblose, stechend riechende Flüssigkeit schmilzt bei -39 bis -37°C und geht bei einer Badtemperatur von $-2^\circ\text{C}/0,1$ Torr über. ClF_2CSSCN ist bei Raumtemperatur ziemlich unbeständig und zersetzt sich langsam in $(\text{ClF}_2\text{CS})_2$ und $(\text{SCN})_x$. Das $\text{ClF}_2\text{CSSCF}_2\text{Cl}$ ²⁸⁾ ging bei einer Badtemperatur von $12^\circ\text{C}/0,1$ Torr über.

Analysenergebnisse für ClF_2CSSCN :

Ber.: Cl: 19,74 %, S: 35,70 %

Gef.: Cl: 19,20 %, S: 34,95 %

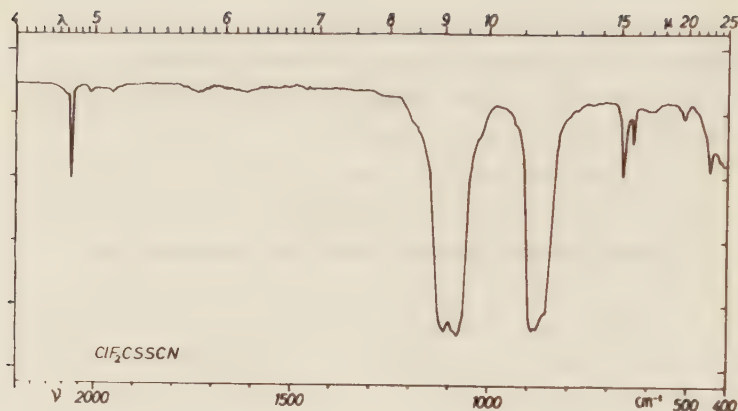


Abb. 16

Das Infrarotspektrum des $\text{ClF}_2\text{CSSCN}^*$ (Abb. 16) zeigte folgende Absorptionsbanden:

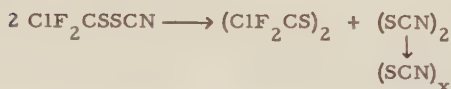
2913(s), 2150(mst), 1112(st), 1080(st), 885(st), 661(mst),
637(s), 510(s), 444(m), 420(m) cm^{-1} .

Zersetzung des ClF_2CSSCN :

ClF_2CSSCN zersetzte sich bei Raumtemperatur nach einem Monat und bei 75°C nach 27 Stunden vollständig zum entsprechenden Disulfid²⁸⁾ und Polyrhodon.

Bei einer Einwaage von 1,271 g (7,24 mmol) ClF_2CSSCN wurden nach 27 Stunden bei 75°C 0,841 g (3,66 mmol) $\text{ClF}_2\text{CSSCF}_2\text{Cl}$ und 0,430 g (3,70 mmol) $(\text{SCN})_x$ ausgewogen.

Nach der folgenden Zersetzungsgleichung dürfte theoretisch 66,92 % $(\text{ClF}_2\text{CS})_2$ und 33,08 % $(\text{SCN})_x$ entstanden sein:



Bei dem obengenannten Versuch konnte experimentell 66,17 % $(\text{ClF}_2\text{CS})_2$ und 33,83 % $(\text{SCN})_x$ ermittelt werden. Nachdem die Zersetzungsverhältnisse gut mit den für die aufgestellte Gleichung berechneten Werten übereinstimmen, ist die Zerfallsgleichung gerechtfertigt.

E.4 Infrarotspektren von Cl_2FCSCl und ClF_2CSCl

I. R. -Spektrum des Cl_2FCSCl

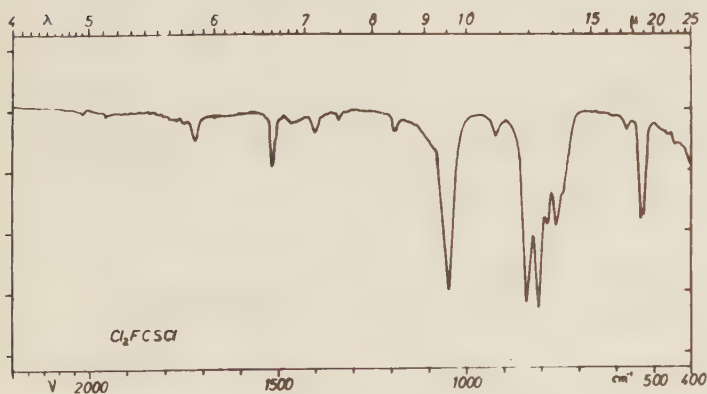


Abb. 17

Das Infrarotspektrum des Cl_2FCSCl (Abb. 17) weist folgende Absorptionsbanden auf:

2920(s), 2850(s), 2780(s), 2040(s), 1720(m),
1517(mst), 1402(s), 1340(s), 1193(s), 1185(s),
1045(st), 922(m), 838(st), 808(st), 794(mst),
760(mst), 740(sh), 572(s), 535(mst), 528(mst) cm^{-1} .

I. R. -Spektrum des ClF_2CSCl

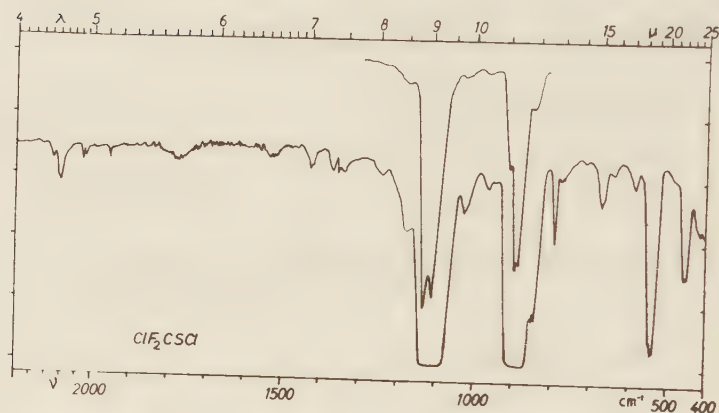


Abb. 18

Das Infrarotspektrum des ClF_2CSCl (Abb. 18) weist folgende Absorptionsbanden auf:

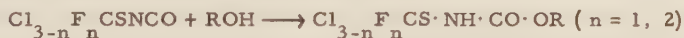
1132(sst), 1130(sst), 1109(sst), 910(st), 895(st),
885(st), 850(mst), 842(mst), 790(m), 672(m),
662(m), 590(s), 582(s), 558(sh), 545(mst),
542(mst), 535(mst), 455(m), 440(m), 415(s) cm^{-1} .

F. Zusammenfassung

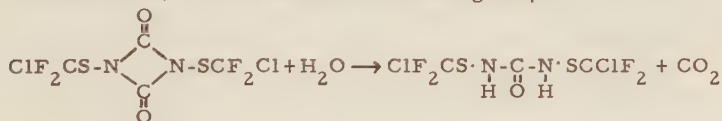
In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen des Cl_3CSCl , Cl_2FCSCl und ClF_2CSCl mit Silberpseudohalogeniden beschrieben. Diese Umsetzungen führten zu den neuen Verbindungen Cl_2FCSNCO , Cl_2FCSSCN , ClF_2CSNCO und ClF_2CSSCN . Die monomeren Isocyanate trimerisieren, besonders leicht in Lösung, zu den entsprechenden Isocyanuraten der Zusammensetzung $(\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSNCO})_3$ ($n = 0, 1, 2$).

Die Hydrolyse führt zu symmetrisch substituierten Harnstoffen der Formel $\text{Cl}_2\text{FCS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SCFCl}_2$ bzw. $\text{ClF}_2\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SCF}_2\text{Cl}$.

Alkohole liefern Carbamidsäureestern wie am Beispiel des Methanols und Benylalkohols gezeigt werden konnte.

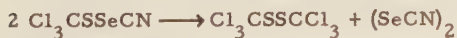


Im Falle des ClF_2CSNCO gelang auch die zyklische Dimerisierung zum Uretidin-dion, das mit Wasser in Aceton gemäß



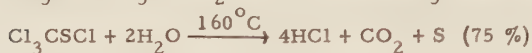
hydrolysiert. Wesentlich unbeständiger sind die Thiocyanate, die schon bei Raumtemperatur in Polyrhodan und Disulfid zerfallen.

Analog verhält sich das Trichlormethylsulfenylselenocyanat, das zu Disulfid und Selenorhodan zerfällt. Das Selenorhodan disproportioniert aber weiter zu Selendicyanid und Triseldicyanid.

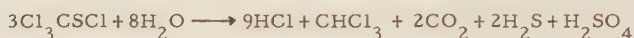
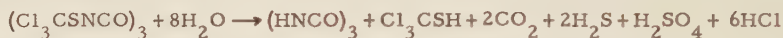


Im Zusammenhang mit der Hydrolyse des $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ wurde auch die des Cl_3CSCl quantitativ untersucht und in beiden Fällen festgestellt, daß eine Haupt- und Nebenreaktion für den Hydrolyseablauf verantwortlich sind.

Hauptreaktionen:



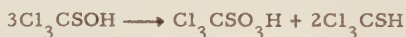
Nebenreaktionen:



Eine Erklärung hierfür erhält man aus dem Verhalten des intermediär entstehenden Cl_3CSOH , das sowohl nach

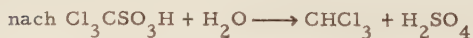


als auch nach



reagieren kann.

Die weitere Hydrolyse des $\text{Cl}_3\text{CSO}_3\text{H}$ und Cl_3CSH führt zusätzlich zu CHCl_3 , H_2SO_4 und H_2S



Die I.R. -spektroskopischen Untersuchungen gestatten es, den Cl_2FCS - und ClF_2CS -Rest Gruppenfrequenzen zuzuordnen.

Aus den n. m. r. -Spektren werden die chemischen Verschiebungen der neu hergestellten Verbindungen angegeben und festgestellt, daß ein linearer Anstieg vom $\text{Cl}_2\text{FCSN-}$, $\text{ClF}_2\text{CSN-}$ zu $\text{F}_3\text{CSN-}$ erfolgt.

Auch die Schmelzpunkte steigen in den Verbindungen $(\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSNCO})_3$ ($n=3, 2, 1, 0$) mit fallendem "n" linear an.

G. Literaturverzeichnis

1. Aynsley, E.E., Greenwood, N.N. and Sprague, M.:
J. chem. Soc. (London) (1964), 704
2. Birkenbach, L. und Kellermann, K.:
Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925), 790, 2377
3. Böhme, H. und Schneider, E.:
Ber. dtsch. chem. Ges. 76 (1943), 483
4. Brintzinger, H., Pfannstiel, K., Koddebusch, H. und Kling, K.E.:
Chem. Ber. 83 (1950), 87
5. Dale, J.W., Emeléus, H.J. and Haszeldine, R.N.:
J. chem. Soc. (London) (1958), 2939
6. Downs, A.J.:
J. spectrochim. Acta 19 (1963), 1165 - 1171
7. Emeléus, H.J. and Haas, A.:
J. chem. Soc. (London) (1963), 1272 - 1275
Theses, Haas, A., Univ. Cambridge (England) 1962, und
unveröffentlichte Ergebnisse
8. Feher, F.:
Chem. Ber. 88 (1955), 1634
9. Haas, A. und Oh, D.Y.:
Chem. Ber. 98 (1965), 3353 - 3356
10. Haszeldine, R.N. and Kidd, J.M.:
J. chem. Soc. (London) (1953), 3219

11. Järvinen, K.K. :
Z. analyt. chem. 63 (1923), 377 und 72 (1927), 98
12. Ketelaar, J.A.A. und Vedder, W. :
Recueil. Trav. Chim. pays-Bas. 74 (1955), 1482
13. Kittleson, A.R. :
Science 115 (1952), 84
14. Kittleson, A.R. :
Analyt. chem. 24 (1952), 1173
15. Kloosterziel, H. :
Rec. Trav. Chim. 82 (1963), 497 - 507
16. Lieber, E., Rao, C.N.R. und Ramachandran :
J. Spectrochim. Acta 13 (1959), 296
17. Nabi, S.N. and Sheppard, N. :
J. chem. Soc. (London) (1959), 3439
18. Newman, R. and Badger, R.M. :
J. Amer. chem. Soc. 74 (1952), 3545
19. Olin, J.F. :
Amer. Pat. 2650240, C.A. 48, 8819
20. Petrov, K.A. und Neimysheva, A.A. :
Zhur. Obshchei Khim. 29 (1959), 2165, C.A. 54, 10912
21. Rathke, B. :
Ann. 167 (1873), 195

22. Richmond, D. V. and Sommers, E.:
Ann. Appl. Biol., 52 (1963), 327
23. Senning, A.:
Acta. Chim. Scand. 17 (1963), 272
24. Sundermeyer, W. und Meise, W.:
Z. anorg. allg. Chem. 317 (1962), 335 - 342
25. Tullock, C. W. and Coffmann, D. D.:
J. org. chem. 25 (1960), 2016
26. William, A., Sheppard, W. A. and Harris, J. F. Jr.:
J. Amer. chem Soc. 82 (1960), 5106 - 7
27. Yarovenko, N. N., Motornyi, S. P. und Kirenskaya, L. I.:
Zhur. Obshchei Khim 29 (1959), 3789, C. A. 54, 19479
28. Yarovenko, N. N., Raksha, M. A. and Shemanina, V. N.:
Zhur Obshchei Khim. 30 (1960), 4069 - 71

Lebenslauf

Als Sohn des Herrn Kyung-Young Oh und seiner Ehefrau Eun-Kum Oh, geb. Kim wurde ich am 23. August 1935 in Hambuk, Korea geboren.

Ein Jahr nach Ende des zweiten Weltkrieges flüchtete ich mit meinen Eltern nach Seoul, Korea.

Nach Absolvierung der Elementar-, Mittel- und Höheren Schule trat ich im Jahre 1954 nach dem erfolgreichen Eintrittsexamen in die Technische Fakultät der Universität Seoul ein, wo ich mein Studium der Chemie im Jahre 1958 ordnungsgemäß abschloß.

Unter Leitung von Herrn Professor Dr. Oskar Glemser fertigte ich meine Diplomarbeit von 1961 bis 1963 an und legte im Februar 1964 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab.

Anschließend begann ich meine Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. Dr. Alois Haas, die im April 1966 eingereicht wurde.

Ich bin seit März 1961 mit meiner Ehefrau Chan-Sook Oh, geb. Kim verheiratet und habe zwei Kinder.

